

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-336133

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C08G 8/36  
C07D305/06

(21)Application number : 11-148651

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 27.05.1999

(72)Inventor : KASHIMA MIKITO  
NODA YUMITATSU  
HOSHINO HARUTOSHI  
MACHIDA RIICHI

## (54) NEW OXETANESULFONIC ESTER, OXETANE-DERIVED NOVOLAK RESIN USING THE SAME AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a new compound capable of carrying out a photocationic polymerization and a thermal polymerization using an acidic catalyst and providing a resin useful for varnishes, etc.

SOLUTION: This compound is represented by the formula (R' is H or a 1-6C alkyl; M is a monovalent acidic group such as mesyl, tosyl or benzenesulfonyl), e.g. 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane-p-toluenesulfonate. Furthermore, the above compound is produced by dropping an aqueous solution of an alkali metal salt (e.g. an aqueous solution of sodium hydroxide) at 30 wt.% concentration into a mixture comprising a 3-substituted-3-hydroxymethyloxetane (e.g. 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane), a sulfonyl chloride (e.g. methylsulfonyl chloride), a quaternary ammonium salt (e.g. a tetraalkylammonium salt) and a solvent (e.g. benzene) at a rate so that the temperature of the reactional mixture does not exceed 10° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-336133

(P2000-336133A)

(43)公開日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 G 8/36		C 0 8 G 8/36	4 C 0 4 8
C 0 7 D 305/06		C 0 7 D 305/06	4 J 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-148651

(22)出願日 平成11年5月27日(1999.5.27)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 加島 幹人

千葉県市原市五井南海岸8番地の1 宇部

興産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 野田 結実樹

千葉県市原市五井南海岸8番地の1 宇部

興産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 星野 治利

千葉県市原市五井南海岸8番地の1 宇部

興産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規なオキセタンスルホン酸エステルおよびそれを用いたオキセタン化ノボラック樹脂ならびにその製造法

(57)【要約】

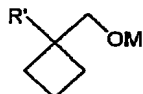
【課題】 本発明は、ビフェニル骨格および／またはフェニル骨格を含むハードな主鎖にオキセタンという反応性のソフトセグメントを導入することにより、光カチオン重合ならびに酸触媒を用いる熱重合が可能で、ワニス、コート材、塗料および各種成形材料等に利用され得る新規なオキセタン化ノボラック樹脂およびその製造法を提供する。

【解決手段】 本発明は、オキセタンスルホン酸エステル、および該オキセタンスルホン酸エステルとノボラック樹脂のアルカリ金属塩とを反応させることにより得られるオキセタン化ノボラック樹脂ならびにその製造法に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表わされるオキセタン  
ンスルホン酸エステル。

## 【化1】

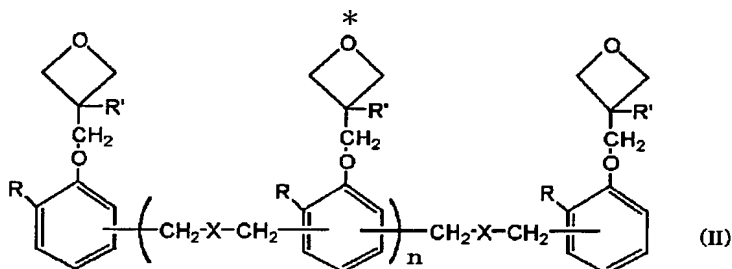


(I)

\*（式中、R' は水素原子または1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、Mはメシル基、トシル基およびベンゼンスルホン基からなる群から選ばれる1価の酸基である。）

【請求項2】 下記一般式（II）で表わされるオキセタン化ノボラック樹脂。

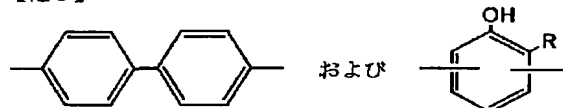
## 【化2】



(II)

（式中、Rは水素原子またはメチル基であり、R' は前記一般式（I）中のR' と同様の基であり、Xは下記式

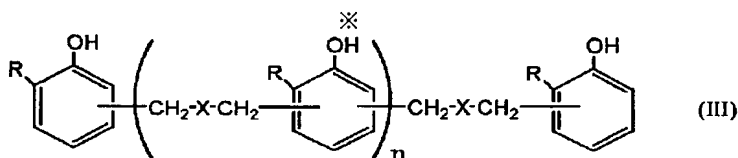
## 【化3】



および

20

（ただし、式中Rは上記一般式（II）中のRと同様の基である。）からなる群より選ばれる一つであり、nは0～4の整数である。）



(III)

（式中、R、Xおよびnは、それぞれ、前記一般式（I）におけるR、Xおよびnと同じである。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なオキセタン  
スルホン酸エステル、およびそれを用いた、光カチオン  
重合や酸触媒を用いる熱重合が可能な新規なオキセタン  
化ノボラック樹脂ならびにその製造法に関する。本発  
明のオキセタン化ノボラック樹脂から誘導される光硬化  
性または熱硬化性樹脂組成物は、密着性、低吸水性、耐  
熱性および機械的特性に優れ、ワニス、コート材、塗料  
および各種成形材料等に利用される。

## 【0002】

【従来の技術】四員環のエーテル化合物であるオキセタン  
化合物は、炭素-酸素間の結合が分極していることか

※【請求項3】 前記一般式（II）においてR' がエチル  
基である、請求項2に記載のオキセタン化ノボラック樹  
脂。

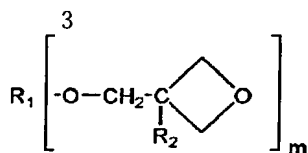
【請求項4】 下記一般式（III）で表わされるノボラ  
ック樹脂のアルカリ金属塩を前記一般式（I）で表わさ  
れるオキセタンスルホン酸エステルと反応させること  
を特徴とする請求項2または3に記載のオキセタン化ノ  
ボラック樹脂の製造法。

## 【化4】

ら高い反応性を示すもので、環境汚染が少なく、重合時  
の酸素の影響も無く、重合速度も速く、プロセスコスト  
の低減化が可能といった、三員環のエーテル化合物であ  
るエポキシ系モノマーでは期待できない特性を示す光カ  
チオン重合および熱重合が可能なモノマーとして、近年  
注目を浴びている化合物であり、多くの単官能性および  
多官能性オキセタン化合物が報告されている。例えば、  
Pure Appl. Chem., A29(10), pp. 915(1992) およびPure A  
ppl. Chem., A30(2& 3), pp. 189(1933) には種々のオキセ  
タン誘導体の合成法の記載がある。また、ドイツ特許第  
1021858号明細書には、下記一般式（IV）で表わ  
されるオキセタン化合物が開示されている。

## 【0003】

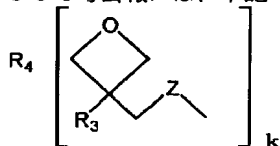
## 【化5】



(IV)

【0004】(式中、 $R_1$  は2以上の原子価を有する芳香族残基であり、 $R_2$  はエチル基であり、 $m$ は1または2である。)

さらに、特開平6-16804号公報には、下記一般式\*



(V)

【0006】(式中、 $R_3$  は、水素原子、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、 $R_4$  は、線状または分岐状ポリ(アルキレンオキシ)基、キシリレン基、シロキサン結合およびエステル結合からなる群から選ばれる多価基であり、 $Z$ は酸素原子または硫黄原子であり、 $k$ は2、3または4である。)そして、特開平8-245783号公報には、2, 2'-ビトリレンジル骨格を有する二官能性オキセタンを始めとする数多くの化合物類の記載がある。また、特開平7-17958号公報には、アクリルクロライドとヒドロキシメチルオキセタンとの反応によるオキセタン化合物の合成法が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記いずれの公知文献にも、本発明のオキセタンスルホン酸エステルおよびそれを用いたオキセタン化ノボラック樹脂ならびにその製造法についての記載は全くなく、またChemical AbstractならびにBeilsteilにも記載されていない。本発明は、ビフェニル骨格および/またはフェニル骨格を含むハードな主鎖にオキセタンという反応性のソフトセグメントを導入することにより、新規な多官能性オキセタン化ノボラック樹脂およびそれらの製造法を提供するものである。また、本発明は、このオキセタン化ノボラック樹脂を製造するための新規なオキセタンスルホン酸エステルを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光カチオン重合ならびに酸触媒を用いる熱重合が可能で、ワニ

\* (V) で表わされたオキセタン化合物の記載がある。

【0005】

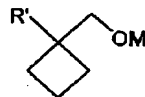
【化6】

ス、コート材、塗料および各種成形材料等に利用され得る新規な樹脂について鋭意検討を重ねた結果、新規なオキセタンスルホン酸エステルをノボラック樹脂のアルカリ金属塩と反応させ、該樹脂のビフェニル骨格および/またはフェニル骨格にオキセタン化合物を導入することによって新規な多官能性オキセタン化ノボラック樹脂が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、請求項1に記載の第1の発明は、下記一般式(I)で表わされるオキセタンスルホン酸エステルに関する。

【0010】

【化7】



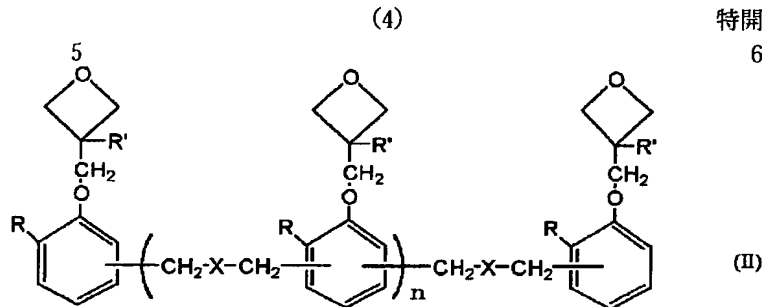
(I)

(式中、 $R'$  は水素原子または1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $M$ はメシル基、トシル基およびベンゼンスルホン基からなる群から選ばれる1価の酸基である。)

【0011】請求項2に記載の第2の発明は、前記第1の発明に係るオキセタンスルホン酸エステルとノボラック樹脂のアルカリ金属塩との反応により得られる、下記一般式(II)で表わされるオキセタン化ノボラック樹脂に関する。

【0012】

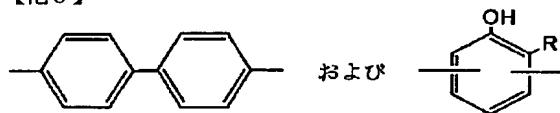
【化8】



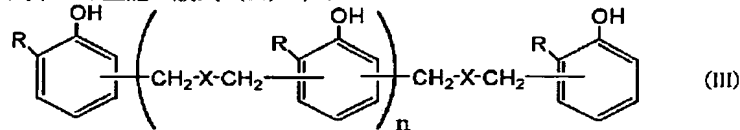
【0013】(式中、Rは水素原子またはメチル基であり、R'は水素原子または1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、Xは下記式

【0014】

【化9】



【0015】(ただし、式中Rは上記一般式(II)中の\*



【0018】(式中、R、Xおよびnは、それぞれ、前記一般式(II)におけるR、Xおよびnと同じである。)で表わされるノボラック樹脂を水素化アルカリ金属または水酸化アルカリ金属と反応させてアルカリ金属塩とした後、そのアルカリ金属塩を前記第1の発明に係わるオキセタンスルホン酸エステルと反応させることを特徴とする、前記第2の発明または第3の発明に係わる新規なオキセタン化ノボラック樹脂の製造法に関する。

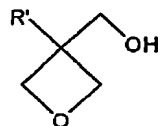
【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳しく説明する。本発明においては、先ず、3-置換-3-ヒドロキシメチルオキセタン、スルホン酸クロリド、第四級アンモニウム塩および溶媒からなる混合物に濃度30重量%のアルカリ金属塩水溶液を、反応混合物の温度が10℃を越えない速度で滴下することにより、下記一般式

(I)

【0020】

【化11】



【0024】(ただし式中、R'は水素原子または1～6個の炭素原子を有するアルキル基である。)で表わされる分子中に1個のオキセタン環を有するオキセタン化

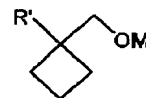
\* Rと同様の基である。)からなる群より選ばれる一つであり、nは0～4の整数である。)

また、請求項3に記載の第3の発明は、前記一般式(I)においてR'がエチル基である前記第2の発明に係わるオキセタン化ノボラック樹脂に関する。

【0016】そして、請求項4に記載の第4の発明は、下記一般式(III)

【0017】

【化10】



(I)

【0021】(ただし式中、R'は水素原子または1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、Mはメシル基、トシル基およびベンゼンスルホン基からなる群から選ばれる1価の酸基である。)で表わされるオキセタンスルホン酸エステルを合成する。この場合、アルカリ金属塩としては、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの塩が好適に用いられる。なお、反応混合物の温度が10℃を越えると、スルホン酸クロリドとアルカリ金属塩との反応が優先的に進行し、目的物のオキセタンスルホン酸エステルの収率が悪化するなどの問題が起こる恐れがある。

【0022】このとき使用される3-置換-3-ヒドロキシメチルオキセタンとしては、下記一般式(VI)

【0023】

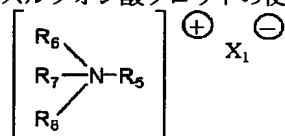
【化12】

(VI)

化合物が好適である。ここで、1～6個の炭素原子を有するアルキル基を例示すると、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチ

ル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基およびイソヘキシル基などの直鎖または分岐鎖のアルキル基が挙げられる。前記3-置換-3-ヒドロキシメチルオキシセタンとしては、前記一般式(VI)においてR'が水素原子である3-ヒドロキシメチルオキシセタンおよびR'が1~6個の炭素原子を有するアルキル基である3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンの使用が好ましく、これらの中でもR'がエチル基である3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタンの使用が特に好ましい。

【0025】一方、前記スルホン酸クロリドとしては、メチルスルホン酸クロリド、p-トルエンスルホン酸クロリドおよびベンゼンスルホン酸クロリドが好適に用いられる。前記スルホン酸クロリドの使用量\*



(VII)

【0028】(式中、R<sub>5</sub>~R<sub>8</sub>はそれぞれメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等のアルキル基を示し、互いに同一でも異なってもよい。X<sub>1</sub>は塩素、臭素およびヨウ素などのハロゲン原子を示す。)で表わされる一般的なテトラアルキルアンモニウム塩や、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルエチルアンモニウムクロリドなどが好適であり、前記3-置換-3-ヒドロキシメチルオキシセタンに対して0.5~15モル%、好ましくは1~10モル%使用される。これら第四級アンモニウム塩は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。これら第四級アンモニウム塩の使用量が前記3-置換-3-ヒドロキシメチルオキシセタンに対して0.5モル%より少ないと、前記オキシセタンスルホン酸エステルの合成反応が十分に進行しない。一方、これら第四級アン\*

\*は、前記3-置換-3-ヒドロキシメチルオキシセタンに対して1~3倍モル、好ましくは1~2倍モルである。前記スルホン酸クロリドの使用量が前記3-置換-3-ヒドロキシメチルオキシセタンに対して1倍モルより少ないと、前記オキシセタンスルホン酸エステルの合成反応が十分に進行しないし、また、前記3-置換-3-ヒドロキシメチルオキシセタンに対して3倍モルより多いと、アルカリ金属塩との反応が優先し、目的物の収率低下を招くとか、コスト的にも割高になるとかの問題があり好ましくない。

【0026】第四級アンモニウム塩としては、下記一般式(VII)

【0027】

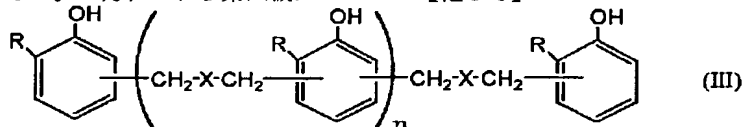
【化13】

※モニウム塩を前記3-置換-3-ヒドロキシメチルオキシセタンに対して15モル%より多く用いても、前記オキシセタンスルホン酸エステルの合成反応促進効果の向上はほとんど認められないので、経済性の面からは好ましくない。また、前記オキシセタンスルホン酸エステルの合成反応に使用される溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が好適である。

【0029】次に、水素化アルカリ金属または水酸化アルカリ金属を溶媒中に分散させ、0~150℃、好ましくは30~120℃に加熱攪拌しながら、ノボラック樹脂溶液を滴下してノボラック樹脂のアルカリ金属塩を合成する。この時使用するノボラック樹脂は、下記一般式(III)

【0030】

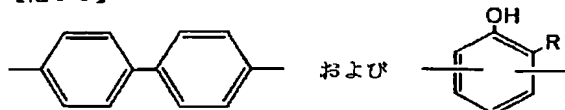
【化14】



【0031】(式中、R、Xおよびnは、それぞれ、前記一般式(II)におけるR、Xおよびnと同じである。すなわち、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは下記式

【0032】

【化15】



【0033】(ただし、式中Rは前記一般式(II)中のRと同様の基である。)からなる群より選ばれる一つであり、nは0~4の整数である。)で表わされるオリゴマーである。

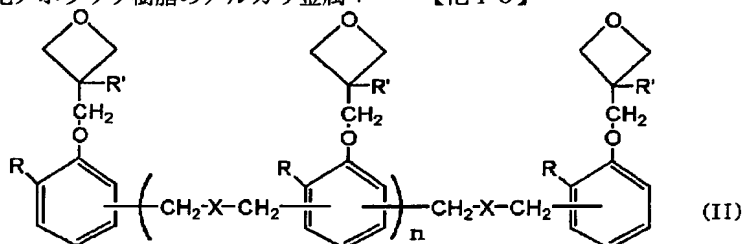
【0034】また、水素化アルカリ金属としては油性水素化ナトリウムが好ましく、水酸化アルカリ金属としては粒状または粉末状の水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムが好ましい。これら水素化アルカリ金属または水酸化アルカリ金属は、前記ノボラック樹脂の水酸基当量に対して1~2倍モル、好ましくは1~1.2倍モル

用いられる。これら水素化アルカリ金属または水酸化アルカリ金属の使用量が前記ノボラック樹脂の水酸基当量に対して1倍モル未満ではノボラック樹脂のアルカリ金属塩の合成反応が十分に進行しないし、2倍モルを越える場合においても、ノボラック樹脂のアルカリ金属塩の収率向上には寄与せず、コスト面で好ましくないなどの問題があり、いずれの場合も好ましくない。

【0035】前記ノボラック樹脂のアルカリ金属塩の合成時使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミドおよびN-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒ならびに両者の混合系が好適に用いられる。

【0036】本発明のオキセタン化ノボラック樹脂の製造においては、最後に、上述のようにして得られたノボラック樹脂のアルカリ金属塩を含む反応混合物に、前述のようにして得られたオキセタンスルホン酸エステル溶液を滴下させていくが、この時の反応温度は好ましくは20~200℃であり、特に好ましくは50~150℃である。反応時間は、反応温度にもよるが、2~6時間で十分である。この時、反応温度が20℃未満では、前記ノボラック樹脂のアルカリ金属塩と前記オキセタンスルホン酸エステルとの反応が十分に進行しない。また、反応温度が200℃を越えると、オキセタン環の開裂に起因するタール状の副生物が生成するので好ましくない。

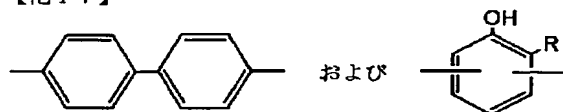
【0037】また、前記ノボラック樹脂のアルカリ金属\*



【0041】(式中、Rは水素原子またはメチル基であり、R'は水素原子または1~6個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはエチル基であり、Xは下記式

【0042】

【化17】



【0043】(ただし、式中Rは上記一般式(II)中のRと同様の基である。)からなる群より選ばれる一つであり、nは0~4の整数である。)

【0044】

【実施例】次に、実施例を述べて本発明をさらに詳しく

\* 塩と前記オキセタンスルホン酸エステルとの反応に際し使用する溶媒としては、前記ノボラック樹脂のアルカリ金属塩合成時に使用した溶媒を用いることが望ましい。

【0038】さらに、前記ノボラック樹脂のアルカリ金属塩と前記オキセタンスルホン酸エステルとの反応に際して、前記オキセタンスルホン酸エステルの使用量は、前記ノボラック樹脂のアルカリ金属塩に対して通常1~2倍モル、好ましくは1~1.2倍モルが好適である。前記オキセタンスルホン酸エステルの使用量が1倍モル未満では、前記ノボラック樹脂のアルカリ金属塩と前記オキセタンスルホン酸エステルとの反応が十分に進行しないし、また、2倍モルを越えると、目的生成物のオキセタン化ノボラック樹脂中に前記オキセタンスルホン酸エステルが残存し、品質の低下を招くことがある。

【0039】反応終了後は、室温まで冷却し、反応混合物と等量の水を加えて分液し、有機層を水洗および乾燥後、前記溶媒を減圧蒸留等によって除去することにより、本発明の目的生成物である下記一般式(II)で表わされるオキセタン化ノボラック樹脂を得ることができる。なお、前記ノボラック樹脂のアルカリ金属塩と前記オキセタンスルホン酸エステルとの反応に非プロトン性極性溶媒を単独で使用した場合には、上記反応混合物の分液に際して、水の他に水と等量の芳香族炭化水素類を加える必要がある。

【0040】

【化16】

説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定を受けるものではない。なお、以下の実施例において、最終的に得られた反応生成物の同定は、下記の方法で行った。

【0045】(1) 目的生成物の同定

日立製作所社製M-80B装置を用い、最終的に得られた生成物の電界脱離イオン化質量分析(以下「FDM」と略記)測定を行い、得られたチャートのピーク位置から確認した。

【0046】実施例1

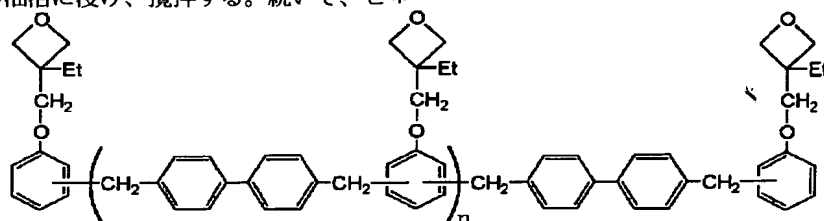
(オキセタン-p-トルエンスルホナートの合成) 温度計、冷却管、攪拌装置および滴下ロートを備えた内容積2リットルの三つ口フラスコに、p-トルエンスルホンクロリド(和光純薬工業社製、試薬特級品)228.



78 g (1.2モル)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド(和光純薬工業社製)17.08 g (0.075モル)およびトルエン450 mlを加え攪拌し、ほぼ溶解均一溶液とした後、冷却浴に浸し約5℃に冷却する。これに、35重量%水酸化ナトリウム水溶液(純度97重量%の水酸化ナトリウムペレット72.16 g (1.75モル))を水128 mlに溶解し調製したもの(以下「EHO」と略記)116.16 g (1.0モル)を、三つ口フラスコ内温度が10℃を越えないようコントロールしながら、約30分かけて滴下する。滴下終了後、少量のトルエンで滴下ロートに残ったEHOを洗い流し、同温でさらに1時間攪拌した後、冷却浴を取り外し、4時間攪拌を続行する。反応終了後、反応混合物に水250 mlおよびトルエン150 mlを加え激しく攪拌した後、分液ロートに移しトルエン層を分液する。このトルエン溶液をさらに各々水250 mlで2回洗浄し、分液後、トルエン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥する。そして硫酸マグネシウムを濾別し、油浴温度70℃、5~10 mm Hgの減圧下で濾液からトルエンを留去し、無色透明液体の釜残としてオキシセタントシレート、すなわち、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン-p-トルエンスルホナート253.35 gが得られる。該オキシセタントシレートは、少量のトルエンを含有するが、ガスクロマトグラフィーによる純度は100%で、収率は93%である。

#### 【0047】実施例2

(オキシセタン化ノボラック樹脂の合成) 油性水素化ナトリウム2.40 g (60.0ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド(以下「DMF」と略記)30 mlおよびトルエン30 mlを攪拌機、冷却器、温度計および滴下ロートを備えた内容積200 mlの三つ口丸底フラスコに取り、70℃の油浴に浸け、攪拌する。続いて、ビ\*



【0050】(式中、Etはエチル基を表わし、nは前記一般式(II)におけるnと同様、0~4の整数である。)

なお、本物質には、n=2~4体も含有されているはずであるが、それらは分子量が高く、また量も少ないために、FD-MS測定で検出されなかったものと考えられる。

#### 【0051】実施例3

(オキシセタン化ノボラック樹脂の合成) 実施例2と同様

\*フェニルノボラック樹脂(明和化成社製、銘柄:MEK-7851、水酸基当量:205)8.20 g (40.0ミリ当量)を、50 mlのトルエンおよび10 mlのDMFから成る混合溶媒に溶解させ、滴下ロートを用いて45分かけて前記フラスコ内に滴下する。滴下終了後、70℃で1時間加熱攪拌すると、黒褐色の不均一溶液が得られる。

【0048】次に、前記実施例1で得られたオキシセタントシレート(以下「EOTs」と略記)16.2 g (60.0ミリモル)をトルエン20 mlに溶解させたものを、滴下ロートから25分かけて前記フラスコ内の反応混合物中に滴下する。滴下後、油浴の温度を70℃から100℃に昇温し、4時間加熱攪拌すると、黄土色の不均一溶液が得られる。そこで、前記反応フラスコを油浴から上げ、フラスコ内の反応混合物を室温まで冷却後、水100 mlを加え、反応混合物を分液ロートに移す。さらに反応フラスコをトルエン100 mlで洗い、同様に分液ロートに移し、有機層と水層に分離する。下部の水層を廃棄し、さらに各々水100 mlで2回洗浄した後、有機層を内容積300 mlのフラスコに移す。該有機層に活性炭を加えて脱色した後濾過し、溶媒を減圧蒸留によって除去すると、釜残として黄褐色粘稠透明液体が11.57 g得られた。この液状物質をFD-MS測定したところ、図1に示すように、それぞれ分子量562および分子量932に相当する2つのピークが確認された。これらの各分子量を有する物質は、原料のビフェニルノボラック樹脂に存在したn=0体とn=1体に含有されていた水酸基が全てオキシセタン化された化合物に相当し、下記式に示される構造を有する新規なオキシセタン化ビフェニルノボラック樹脂が生成していることが判明した。

#### 【0049】

#### 【化18】

の反応容器(三つ口丸底フラスコ)に、ビフェニルノボラック樹脂(明和化成社製、銘柄:MEK-7851、水酸基当量:205)16.40 g (80.0ミリ当量)、純度93重量%の水酸化ナトリウムペレット5.16 g (0.12モル)、水4 mlおよびジメチルスルホキシド(以下「DMSO」と略記)40 mlを加え、90℃の油浴に浸け、2時間加熱攪拌する。次に、この反応混合物に、前記実施例1で得られたEOTs32.4 g (0.12モル)をDMSO20 ml中に溶解させた

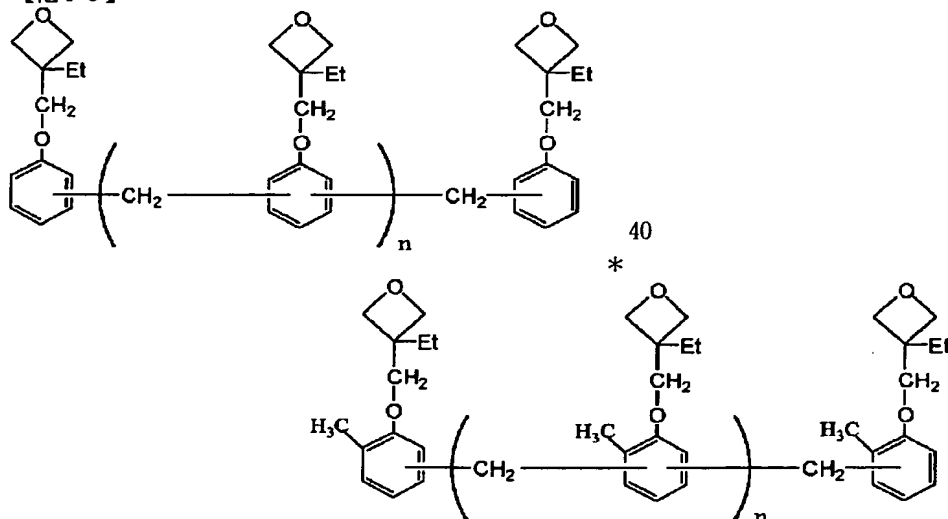
混合物を30分かけて滴下し、さらに同温度で4時間反応を続行する。そして、得られた反応混合物を室温まで冷却後、実施例2の場合と同様の方法で処理すると、24.2gの黄褐色粘稠透明液体が得られた。この液状物質のFD-MS測定結果も実施例2の場合と同様に、それぞれ分子量562および分子量932に相当する2つのピークが認められ、オキシタン化ビフェニルノボラック樹脂が生成していることが判明した。

#### 【0052】実施例4

(オキシタン化ノボラック樹脂の合成) 実施例2と同様の反応容器(三つ口丸底フラスコ)に、フェノールノボラック樹脂(明和化成社製、銘柄:550PL、水酸基当量:105)10.50g(100ミリ当量)、純度93重量%の水酸化ナトリウムペレット5.16g(0.12モル)、水4mlおよびDMSO40mlを加え、100℃の油浴に浸け、2時間加熱攪拌する。次に、この反応混合物に、前記実施例1で得られたETO s 32.4g(0.12モル)をDMSO20ml中に溶解させた混合物を30分かけて滴下し、さらに油浴の温度を120℃に昇温し、この温度で4時間反応を続行する。そして、得られた反応混合物を室温まで冷却後、実施例2の場合と同様の方法で処理すると、18.91gの褐色固体が得られた。この固形物質をFD-MS測定したところ、図2に示すように、それぞれ、分子量396、600、804および1008に相当する4つのピークが認められた。これらの各分子量を有する物質は原料のフェノールノボラック樹脂に存在したn=0体、n=1体、n=2体およびn=3体に含有されていた水酸基が全てオキシタン化された化合物に相当しており、下記式に示される構造を有する新規なオキシタン化フェノールノボラック樹脂が生成していることが判明した。

#### 【0053】

##### 【化19】



【0057】(式中、Etはエチル基を表わし、nは前記一般式(II)におけるnと同様、0~4の整数であ

\*【0054】(式中、Etはエチル基を表わし、nは前記一般式(II)におけるnと同様、0~4の整数である。)

#### 【0055】実施例5

(オキシタン化ノボラック樹脂の合成) 実施例2と同様の反応容器(三つ口丸底フラスコ)に、クレゾールノボラック樹脂(明和化成社製、銘柄:OCN-100、水酸基当量:120)12.00g(100ミリ当量)、純度93重量%の水酸化ナトリウムペレット5.16g(0.12モル)、水4mlおよびDMSO40mlを加え、100℃の油浴に浸け、2時間加熱攪拌する。次に、この反応混合物に、前記実施例1で得られたETO s 32.4g(0.12モル)をDMSO20ml中に溶解させた混合物を30分かけて滴下し、さらに油浴の温度を120℃に昇温し、この温度で4時間反応を続行する。そして、得られた反応混合物を室温まで冷却後、実施例2の場合と同様の方法で処理すると、20.12gの黄褐色固体が得られた。この固形物質をFD-MS測定したところ、図3に示すように、それぞれ、分子量424、642、860および1078に相当する4つのピークが認められた。これらの各分子量を有する物質は原料のクレゾールノボラック樹脂に存在したn=0体、n=1体、n=2体およびn=3体に含有されていた水酸基が全てオキシタン化された化合物に相当しており、下記式に示される構造を有する新規なオキシタン化クレゾールノボラック樹脂が生成していることが判明した。

#### 【0056】

##### 【化20】

る。)

# 【0058】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、溶媒中、第四級アンモニウム塩およびアルカリ金属塩の存在下に3-置換-3-ヒドロキシメチルオキシタンとスルホン酸クロリドとを反応させることにより得られる新規なオキシタンスルホン酸エステルを提供することができる。また、ノボラック樹脂のアルカリ金属塩をこのオキシタンスルホン酸エステルと反応させることによって、ビフェニル骨格および／またはフェニル骨格を含むハードな主鎖にオキシタンという反応性のソフトセグメントを導入し、それにより、光カチオン重合ならびに酸触媒を用いる熱重合が可能な新規な多官能性オキシタン化ノボラック樹脂およびそれらの製造法を提供することができる。したがって、本発明の新規な多官能性オ

\*キセタン化ノボラック樹脂から誘導される光硬化性または熱硬化性樹脂組成物は、密着性、低吸水性、耐熱性および機械的特性に優れ、ワニス、コート材、塗料および各種成形材料等への利用が大いに期待され得るものである。

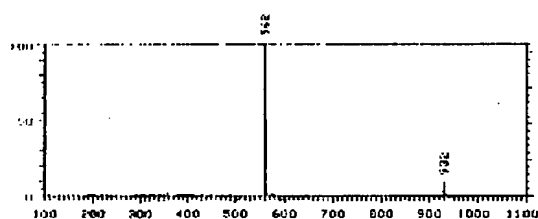
## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2で得られた目的生成物(オキシタン化ビフェニルノボラック樹脂)のFD-MS測定結果を示すチャートである。

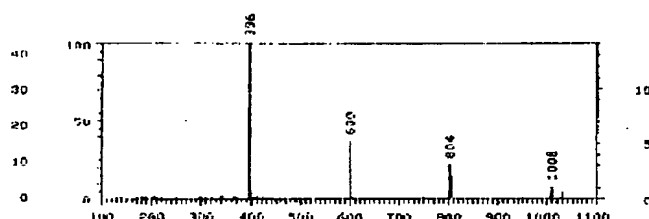
10 【図2】実施例4で得られた目的生成物(オキシタン化フェニルノボラック樹脂)のFD-MS測定結果を示すチャートである。

【図3】実施例5で得られた目的生成物(オキシタン化クレゾールノボラック樹脂)のFD-MS測定結果を示すチャートである。

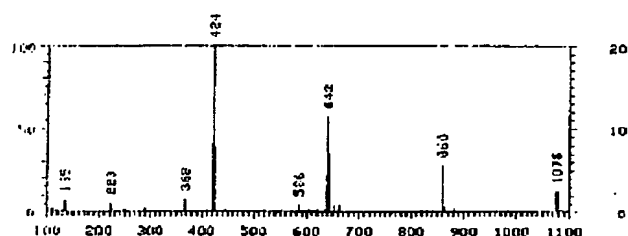
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 町田 利一

千葉県市原市五井南海岸8番地の1 宇部  
興産株式会社高分子研究所内

Fターム(参考) 4C048 TT02 UU05 XX01

4J033 CA01 CA02 CA20 CA32 CA44  
CB18 HA12